



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073722 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480016833. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 03. 11

*C07D 301/30*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*C07D 303/16*(2006. 01)

2013-060041 2013. 03. 22 JP

*C07B 61/00*(2006. 01)

2013-225341 2013. 10. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/056245 2014. 03. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/148301 JA 2014. 09. 25

(71) 申请人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 村田直志 森浩幸

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗莹 金世煜

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的制造方法

(57) 摘要

本发明提供含氯的杂质的含量少的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。本发明提供一种(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的制造方法,是使环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐在催化剂存在下反应而制造(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的方法,其包括以下工序:在反应体系内,相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐1摩尔存在0.0001摩尔~0.08摩尔的布朗斯台德酸而进行上述反应。

1. 一种（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的制造方法，是使环氧氯丙烷与（甲基）丙烯酸碱金属盐在催化剂存在下反应而制造（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的方法，其包括：

在反应体系内，相对于（甲基）丙烯酸碱金属盐 1 摩尔存在 0.0001 摩尔～0.08 摩尔的布朗斯台德酸而进行所述反应的工序。

2. 如权利要求 1 所述的（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的制造方法，其中，布朗斯台德酸为羧酸和磺酸中的至少一者。

3. 如权利要求 2 所述的（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的制造方法，其中，布朗斯台德酸为选自（甲基）丙烯酸、苯甲酸、乙酸和甲磺酸中的至少一种。

4. 如权利要求 1 所述的（甲基）丙烯酸缩水甘油酯的制造方法，其包括：

将通过所述反应得到的反应液进行水洗，将水洗后的液体静置并分离有机清洗层的工序；和

将所述有机清洗层的液体蒸馏的工序。

5. 一种（甲基）丙烯酸缩水甘油酯，其特征在于，以总氯量计含有 500ppm 以下的杂质。

## (甲基)丙烯酸缩水甘油酯的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的制造方法。

### 背景技术

[0002] 作为代表性的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的合成方法,可举出将环氧氯丙烷用于原料的方法。该方法大致分类为以下2种方法。

[0003] 第一种方法是使环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐在催化剂的存在下反应而合成(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的方法(专利文献1)。第二种方法是使环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸在催化剂的存在下反应,其后以碱性水溶液进行闭环反应而合成(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的方法(专利文献2)。专利文献1中记载的方法与专利文献2中记载的方法相比收率高。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平7-2818号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平7-118251号公报

### 发明内容

[0008] 然而,原料环氧氯丙烷具有富有反应性的环氧基,因此发生大量的副反应。尤其是副生成通过蒸馏难以分离的含氯的杂质,因此它的抑制成为课题。因此,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的合成方法中,期望以简便且低成本的方法减少大量已知的副产物。

[0009] 本发明的目的是提供含氯的杂质的含量少的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0010] 本发明是涉及以下[1]~[5]的发明。

[0011] [1]一种(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的制造方法,是使环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐在催化剂存在下反应而制造(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的方法,其包括:

[0012] 在反应体系内,相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐1摩尔存在0.0001摩尔~0.08摩尔的布朗斯台德酸而进行上述反应的工序。

[0013] [2]如[1]所述的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的制造方法,其中,布朗斯台德酸为羧酸和磺酸中的至少一者。

[0014] [3]如[2]所述的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的制造方法,其中,布朗斯台德酸为选自(甲基)丙烯酸、苯甲酸、乙酸和甲磺酸中的至少一种。

[0015] [4]如[1]~[3]中任一项所述的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的制造方法,其包括:将通过上述反应得到的反应液进行水洗,将水洗后的液体静置并分离有机清洗层的工序,和将上述有机清洗层的液体蒸馏的工序。

[0016] [5]一种(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,以总氯量计包含500ppm以下的杂质。

[0017] 根据本发明,可以提供含氯的杂质的含量少的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

## 具体实施方式

[0018] 本发明所涉及的方法是使环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐在催化剂存在下反应而制造(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的方法,其包括:在反应体系内,相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐 1 摩尔存在 0.0001 摩尔~0.08 摩尔的布朗斯台德酸而进行上述反应的工序。本发明中,环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应中,通过使布朗斯台德酸以上述范围内的量存在,可抑制(甲基)丙烯酸氯丙烯酯等含氯的杂质的副生成。由此,可以得到难以通过蒸馏分离的含氯的杂质的含量少的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。此外,本发明所涉及的方法除进行上述反应的反应工序以外,可以进一步包括:将通过上述反应得到的反应液进行水洗,将水洗后的液体静置并分离有机清洗层的水洗工序;和将上述有机清洗层的液体蒸馏的蒸馏工序。以下,示出本发明所涉及的方法的各工序的详细内容。

### [ 反应工序 ]

[0020] 本发明所涉及的方法包括使环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐在催化剂存在下反应的工序。本发明中,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯通过环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应制造。该反应中,本发明中相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐 1 摩尔存在 0.0001 ~ 0.08 摩尔的布朗斯台德酸。作为布朗斯台德酸,从在反应液中的溶解性、操作的容易性的观点出发,优选为羧酸和磺酸中的至少一者。进而,作为布朗斯台德酸,从获得容易性、价格的观点出发,更优选选自(甲基)丙烯酸、苯甲酸、乙酸和甲磺酸中的至少一种。应予说明,(甲基)丙烯酸表示甲基丙烯酸或丙烯酸,(甲基)丙烯酸碱金属盐表示甲基丙烯酸碱金属盐或丙烯酸碱金属盐。

[0021] 作为(甲基)丙烯酸碱金属盐,没有特别的限定,例如可以使用(甲基)丙烯酸钠、(甲基)丙烯酸钾、(甲基)丙烯酸锂等。它们可以使用一种,也可以并用两种以上。

[0022] (甲基)丙烯酸碱金属盐可以通过(甲基)丙烯酸与碱金属氢氧化物的中和来制备。作为碱金属氢氧化物,没有特别的限定,优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等。它们可以使用一种,也可以并用两种以上。

[0023] (甲基)丙烯酸与碱金属氢氧化物的混合比率是相对于(甲基)丙烯酸 1 摩尔,碱金属氢氧化物优选为 0.9 ~ 1.1 摩尔,更优选为 0.95 ~ 1.05 摩尔,进一步优选为 0.99 ~ 1.01 摩尔。得到的反应液越接近中性,越可抑制(甲基)丙烯酸缩水甘油酯合成时的副反应。此时,若与碱金属氢氧化物相比稍有剩余地混合(甲基)丙烯酸,则在与环氧氯丙烷的反应中,可以在本发明的量的范围内存在(甲基)丙烯酸作为布朗斯台德酸,因此为优选。此外,若与(甲基)丙烯酸相比稍有剩余地混合碱金属氢氧化物,则可以抑制(甲基)丙烯酸的气味,因此在工业上为优选。然而,剩余的碱成分有时在与环氧氯丙烷的反应中诱发副反应。对于该课题,本发明所涉及的使布朗斯台德酸存在的方法具有效果。应予说明,制备的(甲基)丙烯酸碱金属盐含有碱金属氢氧化物时,考虑到布朗斯台德酸被碱金属氢氧化物中和,以相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐 1 摩尔存在 0.0001 ~ 0.08 摩尔的布朗斯台德酸的方式添加布朗斯台德酸。可以由各原料的添加量算出中和的碱金属氢氧化物的量,因此也可以算出碱金属氢氧化物的中和所需的布朗斯台德酸的量。

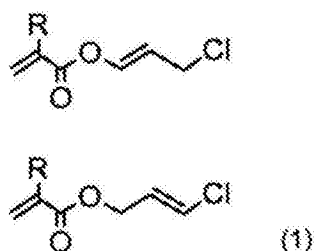
[0024] 在将(甲基)丙烯酸与碱金属氢氧化物中和时也可以使用溶剂。作为溶剂,从溶解性的观点出发,优选使用甲醇等醇、水。使用溶剂时,可以在中和后除去溶剂。作为溶剂的除去方法,可以使用公知的方法,例如可以使用蒸馏、喷雾干燥等。

[0025] 中和时的反应液的温度从抑制聚合和冷却效率的观点出发,优选为 $-10^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。为了抑制聚合,也可以添加聚合防止剂。

[0026] 本发明中,使环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐在催化剂存在下反应时,相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐1摩尔存在 $0.0001\sim 0.08$ 摩尔的布朗斯台德酸。通过使布朗斯台德酸存在 $0.0001$ 摩尔以上,可充分地抑制副反应。此外,通过使布朗斯台德酸存在 $0.08$ 摩尔以下,可以实现低成本,此外,可充分地抑制副反应。上述工序中,优选相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐1摩尔存在 $0.001\sim 0.075$ 摩尔的布朗斯台德酸,更优选存在 $0.005\sim 0.07$ 摩尔,进一步优选存在 $0.01\sim 0.05$ 摩尔。应予说明,反应体系内存在的相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐的布朗斯台德酸的量可以由各原料的添加量算出。

[0027] 尤其是通过在上述范围内存在布朗斯台德酸,可抑制含氯的杂质的生成。作为含氯的杂质,主要可举出由下述式(1)表示的(甲基)丙烯酸氯丙烯酯和1,3-二氯-2-丙醇。

[0028]



[0029] 上述式(1)中R表示氢或甲基。尤其是上述式(1)表示的(甲基)丙烯酸氯丙烯酯由于与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的沸点差小,无法在蒸馏中分离,会混入制品中。本发明的发明人等发现,通过在原料添加时添加布朗斯台德酸而使布朗斯台德酸存在,尤其是可减少由上述式(1)表示的(甲基)丙烯酸氯丙烯酯等的副生成量。确认若微量存在碱性化合物则(甲基)丙烯酸氯丙烯酯增加,认为布朗斯台德酸具有将微量存在的碱性化合物中和的效果。

[0030] 反应体系内存在的布朗斯台德酸可以通过在(甲基)丙烯酸碱金属盐的制备时过量地使用(甲基)丙烯酸而存在,也可以在反应开始前或反应前期的时刻在反应体系内添加布朗斯台德酸。本发明中,反应前期是表示从混合原料化合物的时刻起直至开始加热,达到规定的反应温度,(甲基)丙烯酸碱金属盐基准的转化率为 $50\text{mol}\%$ 以下的时刻为止。

[0031] 环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应是在催化剂存在下进行的。作为催化剂,例如可以使用季铵盐、具有该季铵盐的离子交换树脂等。作为季铵盐,例如可以使用四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵等四烷基铵盐。作为离子交换树脂,可以使用市售的强碱性阴离子交换树脂。它们可以使用一种,也可以并用两种以上。

[0032] 在环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应、以及(甲基)丙烯酸与碱金属氢氧化物的中和反应中,为了抑制聚合,可以使用阻聚剂。作为阻聚剂,例如,可以使用对苯二酚、对甲氧基苯酚等酚系、吩噻嗪等胺系、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基(HO-TEMPO)等N-氧基系等。它们可以使用一种,也可以并用两种以上。此外,为了防止聚合,优选在反应时将氧或空气鼓泡。

[0033] 环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应中的反应温度可以根据使用的催化剂的量而适当选择,优选为 $40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。通过使反应温度为 $40^{\circ}\text{C}$

以上,可得到充分的反应速度。此外,通过使反应温度为 150℃ 以下,可以抑制副产物的生成。

[0034] 环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应中使用的环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的摩尔比没有特别的限定,优选相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐 1 摩尔,环氧氯丙烷为 1.0 ~ 20.0 摩尔,更优选为 1.5 ~ 10.0 摩尔。通过使环氧氯丙烷为 1.0 摩尔以上,可以提高(甲基)丙烯酸碱金属盐基准的转化率。此外,通过使环氧氯丙烷为 20.0 摩尔以下,可以提高每批反应的产量。

[0035] 环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应中使用的催化剂的量优选相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐 1 摩尔为 0.01 ~ 10 摩尔,更优选为 0.05 ~ 5 摩尔。通过使催化剂的量相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐 1 摩尔为 0.01 摩尔以上,可得到充分的反应速度。此外,通过使催化剂的量相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐 1 摩尔为 10 摩尔以下,可以抑制副产物的生成。

[0036] 环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应中使用的阻聚剂的量优选相对于(甲基)丙烯酸碱金属盐的质量为 10 ~ 10000 质量 ppm,更优选为 50 ~ 5000 质量 ppm。通过使阻聚剂的量为 10 质量 ppm 以上,可以充分地抑制聚合。此外,通过使阻聚剂的量为 10000 质量 ppm 以下,可以抑制由制品的着色等所致的品质下降的产生。

[0037] [水洗工序]

[0038] 本发明所涉及的方法优选包括以下工序:将通过环氧氯丙烷与(甲基)丙烯酸碱金属盐的反应而得到的反应液水洗,将水洗后的液体静置并分离有机清洗层的工序。在反应结束的反应液中,除(甲基)丙烯酸缩水甘油酯以外,还存在碱金属氯化物、催化剂、剩余的环氧氯丙烷、副产物等。通过以清洗水水洗该反应液,可以将碱金属氯化物、催化剂和特定的副产物溶解于水层而分离除去。

[0039] 作为用于水洗的清洗水,可以使用水或溶解了碱性化合物的水溶液。作为碱性化合物,没有特别的限定,例如可举出碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐等。具体而言,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾等。它们可以使用一种,也可以并用两种以上。清洗水所含的碱性化合物的量优选相对于构成清洗水的水 100 质量份为 0 ~ 50 质量份,更优选为 0.1 ~ 30 质量份,进一步优选为 0.2 ~ 20 质量份。通过使碱性化合物的量为上述范围内,可以充分地抑制副产物的生成。

[0040] 水洗工序中使用的清洗水的量优选可充分地溶解碱金属氯化物和催化剂等的量。具体而言,清洗水的量优选相对于反应中添加的(甲基)丙烯酸碱金属盐 1mol 为 160 ~ 2000g,更优选为 180 ~ 1500g。通过使清洗水的量为 160g 以上,可以充分地溶解碱金属氯化物和催化剂等。此外,通过使清洗水的量为 2000g 以下,生产率提高。

[0041] 水洗时,可以通过公知的搅拌方法进行搅拌。例如,可以使用具备搅拌翼的搅拌机将反应液与清洗水充分地搅拌、混合。搅拌时间没有特别的限定,例如可以设为 3 ~ 60 分钟。

[0042] 通过将反应液与清洗水搅拌而混合后进行静置,可以分离为清洗有机层和水层。清洗有机层的液体可以通过以下蒸馏工序精制。

[0043] [蒸馏工序]

[0044] 本发明所涉及的方法可以包括对上述清洗有机层的液体进行蒸馏的工序。通过对

清洗有机层的液体进行蒸馏,可以得到高纯度的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。清洗有机层的液体的蒸馏可以以公知的方法进行。从得到更高纯度的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的观点出发,优选使用塔进行精馏。蒸馏可以是间歇式也可以是连续式,在以下说明间歇式的精密蒸馏。

[0045] (甲基)丙烯酸缩水甘油酯为聚合性的单体,因此可以通过在减压下以更低的温度进行蒸馏来抑制聚合。从上述观点出发,蒸馏釜的温度优选为 160℃ 以下,更优选为 150℃ 以下。另一方面,从蒸馏效率的观点出发,蒸馏釜的温度优选为 60℃ 以上,更优选为 70℃ 以上。此外,从减压界限的观点出发,减压度优选为 0.1kPa 以上,更优选为 0.5kPa 以上。另一方面,从降低温度的观点出发,减压度优选为 50kPa 以下,更优选为 30kPa 以下。

[0046] 为了抑制聚合,可以将公知的聚合防止剂供给至蒸馏釜内和塔内。作为聚合防止剂,例如可以使用对苯二酚、对甲氧基苯酚等酚系、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基(HO-TEMPO)等 N-氧基系等。它们可以使用一种,也可以并用两种以上。此外,为了防止聚合,优选在蒸馏时将氧或空气鼓泡。

[0047] 使用了塔的精馏操作中,可以使用公知的方法。塔可使用利用了层板、填充材料的填充塔等公知的装置。蒸馏操作中可以通过控制回流比来提高纯度。具体而言,从可以确保纯度和生产率的观点出发,回流比优选为 0.1 ~ 10 的范围,更优选为 0.3 ~ 3 的范围。

[0048] 根据本发明所涉及的方法,可以得到以总氯量计含有 500ppm 以下的杂质的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。即,根据本发明所涉及的方法,可以得到含氯(Cl)的化合物(杂质)以氯(Cl)的合计量计含有 500ppm 以下的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。这里,杂质中存在含氯的杂质和不含氯的杂质。然而,含氯的杂质中存在通过蒸馏也难以除去的杂质,它们最终作为杂质残留,因此,在本发明中,以(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中含有的总氯量表示杂质的含量。应予说明,蒸馏后的蒸馏馏出液中,杂质所含的氯以外的氯几乎不存在。该(甲基)丙烯酸缩水甘油酯可以包含以总氯量计为 450ppm 以下的杂质,也可以包含以总氯量计为 400ppm 以下的杂质,也可以包含以总氯量计为 300ppm 以下的杂质。应予说明,优选以(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中含有的总氯量计的杂质的量越少越好,也可以是 0ppm。此外,总氯量是通过使用试样燃烧装置 QF-02(商品名,三菱化学株式会社制)将蒸馏馏出液升温至 100 ~ 900℃ 而燃烧,使吸收管吸收气体后,以 IC(离子色谱法)进行分析而定量值。

[0049] 实施例

[0050] 以下,通过实施例详细地说明本发明,但本发明不限于它们。实施例和比较例中的各化合物的分析使用气相色谱法(GC)。

[0051] [总氯量测定方法]

[0052] 使用试样燃烧装置 QF-02(商品名,三菱化学株式会社制)将蒸馏馏出液升温至 100 ~ 900℃ 而燃烧,使吸收管吸收气体后,以 IC(离子色谱法)进行分析,从而测定总氯量。

[0053] (实施例 1)

[0054] 在甲基丙烯酸 387.4g(4.5mol)中溶解 0.04g 作为阻聚剂的 HO-TEMPO 的苯甲酰酯体。将该溶液与在水 420g 中溶解了氢氧化钠 180g(4.5mol)而得的水溶液混合。将该混合液通过热风进行喷雾干燥。由此,得到甲基丙烯酸钠。应予说明,该甲基丙烯酸钠中未检出

甲基丙烯酸。

[0055] 准备具备温度计、空气导入管、搅拌翼和冷却管的 50ml 烧瓶。在该烧瓶中添加上述甲基丙烯酸钠 4.435g(0.041mol)、作为催化剂的四甲基氯化铵 0.0185g(0.00017mol)、作为阻聚剂的 HO-TEMPO 的苯甲酰酯体 0.0005g、环氧氯丙烷 19.8g(0.214mol)、以及甲基丙烯酸 0.073g(0.000842mol)。以 10ml/分钟向烧瓶内导入空气,一边搅拌反应液一边以油浴将反应液加热至 90℃。反应液的温度成为 90℃后进一步以反应液的温度成为 89~91℃的方式继续加热 3 小时。其后,将反应液冷却至室温,进行过滤,对滤液进行 GC 分析。甲基丙烯酸氯丙烯酯(CPMA)的面积百分率为 0.046%,缩水甘油的面积百分率为 0.756%,1,3-二氯-2-丙醇(DCP)的面积为 0.035%。高沸点杂质(二酯、三酯、和甲基丙烯酸氯醇丙基酯的合计)的面积百分率为 4.523%,甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的面积百分率为 93.6%。

[0056] 其后,将得到的反应液水洗。具体而言,首先,在反应液中混合 0.57 质量%氢氧化钠水溶液 8.8g。将混合液在具备搅拌翼的玻璃容器中以 250rpm 的搅拌速度搅拌 15 分钟,清洗反应液。其后,移液至分液漏斗中而静置 30 分钟,进行分层。进而,对通过水洗得到的清洗有机层的液体进行蒸馏。具体而言,将清洗有机层的液体 21g 装入烧瓶,进行单蒸馏。馏出回收剩余的环氧氯丙烷后,在内温 94~124℃、塔顶温度 71~85℃、压力 1.33~2.95kPa 下使主馏分馏出。由此,得到蒸馏馏出液 4g。对得到的蒸馏馏出液进行 GC 分析。CPMA 的面积百分率为 0.046%,缩水甘油的面积百分率为 0.076%,DCP 的面积为 0.002%。高沸点杂质的面积百分率为 0.000%,GMA 的面积百分率为 99.8%。此外,通过上述总氯量测定,确认上述蒸馏馏出液中以总氯量计包含 214ppm 的杂质。

[0057] (实施例 2~13 和比较例 1~5)

[0058] 除了将反应工序中的原料添加时添加的布朗斯台德酸的种类和量变更为表 1 所示的值以外,与实施例 1 同样地进行反应、水洗和蒸馏,进行 GC 分析和总氯量测定。将结果示于表 1。

[0059] [表 1]

[0060]

表1

|       | 布朗斯<br>台德酸<br>种类 | 布朗斯<br>台德酸(mol)<br>/甲基丙烯<br>酸钠(mol) | 布朗斯<br>台德酸<br>含量<br>(相对于<br>甲基丙烯<br>酸钠)(%) | 反应液                 |                         |                    |                          | 蒸馏物出液              |                     |                         |                    |                          |                    |              |
|-------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------|
|       |                  |                                     |                                            | CPMA<br>(GC<br>面积%) | 缩水<br>甘油<br>(GC<br>面积%) | DCP<br>(GC<br>面积%) | 高沸点<br>成分<br>(GC<br>面积%) | GMA<br>(GC<br>面积%) | CPMA<br>(GC<br>面积%) | 缩水<br>甘油<br>(GC<br>面积%) | DCP<br>(GC<br>面积%) | 高沸点<br>成分<br>(GC<br>面积%) | GMA<br>(GC<br>面积%) | 总氮量<br>(ppm) |
| 实施例1  | 甲基丙烯酸            | 0.0205                              | 2.1                                        | 0.046               | 0.756                   | 0.035              | 4.523                    | 93.6               | 0.046               | 0.076                   | 0.002              | 0.000                    | 99.8               | 214          |
| 实施例2  | 甲基丙烯酸            | 0.0102                              | 1.0                                        | 0.051               | 1.477                   | 0.011              | 5.158                    | 92.1               | 0.051               | 0.148                   | 0.002              | 0.000                    | 99.6               | 218          |
| 实施例3  | 甲基丙烯酸            | 0.0309                              | 3.1                                        | 0.061               | 0.441                   | 0.056              | 4.301                    | 95.1               | 0.061               | 0.044                   | 0.009              | 0.000                    | 99.9               | 345          |
| 实施例4  | 甲基丙烯酸            | 0.0411                              | 4.1                                        | 0.021               | 0.196                   | 0.120              | 4.148                    | 95.3               | 0.021               | 0.020                   | 0.018              | 0.000                    | 99.9               | 275          |
| 实施例5  | 甲基丙烯酸            | 0.0500                              | 5.0                                        | 0.021               | 0.200                   | 0.256              | 4.085                    | 94.5               | 0.021               | 0.020                   | 0.039              | 0.000                    | 99.9               | 486          |
| 实施例6  | 甲基丙烯酸            | 0.0010                              | 0.1                                        | 0.079               | 1.046                   | 0.012              | 4.283                    | 93.6               | 0.079               | 0.105                   | 0.002              | 0.000                    | 99.4               | 336          |
| 实施例7  | 苯甲酸              | 0.0050                              | 0.5                                        | 0.076               | 0.805                   | 0.014              | 2.953                    | 94.3               | 0.076               | 0.081                   | 0.002              | 0.000                    | 99.8               | 304          |
| 实施例8  | 苯甲酸              | 0.0098                              | 1.0                                        | 0.059               | 0.996                   | 0.044              | 4.017                    | 94.1               | 0.059               | 0.100                   | 0.007              | 0.000                    | 99.9               | 284          |
| 实施例9  | 苯甲酸              | 0.0488                              | 4.9                                        | 0.022               | 0.989                   | 0.127              | 5.755                    | 93.6               | 0.022               | 0.100                   | 0.020              | 0.000                    | 99.9               | 264          |
| 实施例10 | 乙酸               | 0.0050                              | 0.5                                        | 0.085               | 1.167                   | 0.036              | 3.491                    | 93.6               | 0.085               | 0.117                   | 0.006              | 0.000                    | 99.9               | 376          |
| 实施例11 | 乙酸               | 0.0098                              | 1.0                                        | 0.070               | 1.155                   | 0.060              | 4.579                    | 93.0               | 0.070               | 0.116                   | 0.009              | 0.000                    | 99.9               | 353          |
| 实施例12 | 乙酸               | 0.0488                              | 4.9                                        | 0.024               | 1.615                   | 0.208              | 4.598                    | 93.5               | 0.024               | 0.162                   | 0.032              | 0.000                    | 99.9               | 405          |
| 实施例13 | 甲磺酸              | 0.0098                              | 1.0                                        | 0.027               | 0.149                   | 0.045              | 2.288                    | 96.7               | 0.027               | 0.015                   | 0.007              | 0.000                    | 99.9               | 157          |
| 比较例1  | ...              | 0                                   | 0                                          | 0.196               | 0.992                   | 0.030              | 3.897                    | 93.7               | 0.196               | 0.099                   | 0.002              | 0.000                    | 99.4               | 823          |
| 比较例2  | 甲基丙烯酸            | 0.0822                              | 8.2                                        | 0.019               | 0.214                   | 0.824              | 5.953                    | 92.6               | 0.019               | 0.021                   | 0.127              | 0.000                    | 99.8               | 1387         |
| 比较例3  | 乙酸               | 0.1000                              | 10.0                                       | 0.020               | 0.445                   | 1.457              | 4.880                    | 86.7               | 0.020               | 0.045                   | 0.224              | 0.000                    | 99.8               | 2358         |
| 比较例4  | 甲磺酸              | 0.1000                              | 10.0                                       | 0.023               | 0.422                   | 1.788              | 3.027                    | 82.7               | 0.023               | 0.042                   | 0.275              | 0.000                    | 99.5               | 2893         |
| 比较例5  | 苯甲酸              | 0.1000                              | 10.0                                       | 0.020               | 0.408                   | 0.999              | 8.045                    | 76.085             | 0.020               | 0.041                   | 0.154              | 0.000                    | 99.9               | 1367         |

[0061] 该申请以2013年3月22日提出申请的日本申请特愿2013-60041、以及2013年10月30日提出申请的日本申请特愿2013-225341为基础主张优先权,将其公开的全部引入于此。

[0062] 以上,参照实施方式和实施例对本申请发明进行了说明,但本申请发明不限于上述实施方式和实施例。在本申请发明的构成、详细内容中,可以在本申请发明的范围内进

行本领域的技术人员能够理解的各种变更。

[0063] 产业上的可利用性

[0064] 通过本发明所涉及的方法制造的（甲基）丙烯酸缩水甘油酯可以用于各种涂料、粘接剂、粘合剂、各种反应性单体等。